

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092147

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

C07C 47/22  
B01J 23/88  
B01J 27/132  
B01J 27/192  
C07C 45/35  
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-231592

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 08.09.1995

(72)Inventor : RUPPEL WILHELM DR  
WEGERLE ULRIKE  
TENTEN ANDREAS  
HAMMON ULRICH DR

(30)Priority

Priority number : 94 4431957 Priority date : 08.09.1994 Priority country : DE

## (54) CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF PROPENE TO ACROLEIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for catalytic gas-phase oxidation of propene to acrolein in a multiple contact tube fix-bed reactor, in which a predetermined space-time yield of acrolein is attained by the reduction of hot-spot temperature in the case of a specific catalyst and specific propene load.

SOLUTION: A heat-exchange medium is passed along contact tubes in the longitudinal direction through a reactor, and simultaneously a transverse flow is superposed on the longitudinal flow by means of an arrangement of successive baffles along the contact tubes which leave passage cross-sections free, so as to give a meandrous flow of the heat-exchange medium, seen in longitudinal section through the contact tube bundle, with the provision that the flow rate of the heat-exchange medium introduced into circulating pass is set so that its temperature rises by about from 2 to 10° C between the point of entry and that of exit of the reactor. Thus, the life of catalyst is extended by the reduction of hot spots.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3224497

[Date of registration] 24.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92147

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 47/22             | G    | 9049-4H |     |        |
|                           | A    | 9049-4H |     |        |
| B 0 1 J 23/88             | X    |         |     |        |
| 27/132                    | X    |         |     |        |
| 27/192                    | X    |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

|              |                    |          |   |
|--------------|--------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平7-231592        | (71) 出願人 | 590001212<br>ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ<br>フト<br>ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー<br>フェン カーラーボッシューストラーセ<br>38 |
| (22) 出願日     | 平成7年(1995)9月8日     | (72) 発明者 | ヴィルヘルム ルッペル<br>ドイツ連邦共和国 フランケンタール カ<br>ルミットシュトラーセ 3アー                                      |
| (31) 優先権主張番号 | P 4 4 3 1 9 5 7. 6 | (72) 発明者 | ウルリケ ヴェーゲルレ<br>ドイツ連邦共和国 ヴォルムス ザンクト<br>ーボニファティウス-シュトラーセ 11                                 |
| (32) 優先日     | 1994年9月8日          | (74) 代理人 | 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)   |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (D E)          |          | 最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 アクロレインへのプロペンの接触気相酸化方法

(57) 【要約】

【課題】 所定の触媒及びプロペン負荷の場合に予め設定されたアクロレインの空時収量をホットスポット温度の減少下で達成する、多接触管型固定床反応器中のアクロレインへのプロペンの接触気相酸化方法。

【解決手段】 熱交換剤を反応容器中を接触管に沿って長手方向に導通すると同時に、通過断面を自由にさせるじゃま板の接触管に沿って連続した配置により、接触管束の縦断面において熱交換剤の蛇行した形の流れが得られるように横方向の流れを重ね、この場合、循環路中に導かれる熱交換剤の流速を、熱交換剤の温度が反応器中への入口箇所から反応器からの出口箇所までに2〜10℃上昇する程度に定める。

【効果】 ホットスポットの減少により触媒の寿命が延長される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 接触管を取り囲む空間に専ら熱交換剤循環路が導かれている多接触管型固定床反応器中で高められた温度で触媒活性の複金属酸化物を用いて 1 回の通過の際のプロペンの変換率 $\geq 90$ モル%及びアクロレイン形成の選択率 $\geq 85$ モル%でプロペンをアクロレインへと接触気相酸化する方法において、熱交換剤を一方では、反応容器全体にわたって見れば、接触管に対して長手方向に反応ガス混合物との並流で多接触管型固定床反応器に導通し、他方では、反応容器内で、通過断面を自由にさせるじゃま板の接触管に沿って連続した配置により、接触管束の縦断面において熱交換剤の蛇行した形の流れの曲線が得られるように横方向の流れを重ね、この場合、循環路中に導かれる熱交換剤の流速を、熱交換剤の温度が反応器中への入口箇所から反応器からの出口箇所までに $2\sim 10^{\circ}\text{C}$ 上昇する程度に定めることを特徴とする、アクロレインへのプロペンの接触気相酸化方法。

【請求項 2】 反応器中への入口箇所から反応器からの出口箇所までの熱交換剤の温度上昇が $3\sim 6^{\circ}\text{C}$ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 中央部と該中央部より外側の縁部で交互に通過断面を自由にさせるじゃま板の配置を使用する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 中央の自由空間を有する、本質的に環状に配置された管束を使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 中央の自由空間の直径は、反応器の内径の約 $10\sim 30\%$ である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 接触管をじゃま板に密着固定せずに、接触管とじゃま板との間に間隙を残しておく、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】 熱交換剤の横方向の流れの速度が 2 つの連続したじゃま板の間に存在する領域内でできるだけ一定であるように間隙幅を定める、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 じゃま板の等間隔ではない配置によって一領域内の水平断面における温度差及び圧力損失を制限する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】 熱交換剤の進入及び排出を、反応器容器の両端に取り付けられた、該容器の周囲全体にわたって分布した窓を有する環状導管によって行ない、この場合、この窓開口部は、単位時間あたりに等量の熱交換剤が各窓を通じるように形成されている、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】 変換されたプロペン $20\sim 50$ モル%の変換率の高さで反応器から熱交換剤の部分量を取り出す、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】 変換されたプロペン $20\sim 40$ モル%の変換率の高さでの取り出しを行なう、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 熱交換剤の取り出される部分量が熱交換剤の供給される全体量の $30\sim 70\%$ である、請求項 10 又は 11 記載の方法。

【請求項 13】 反応ガス混合物を、熱交換剤の入口温度に予熱して触媒供給部に供給する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】 請求項 3、5、7、8、9、12 及び 13 に記載の付加的特徴を同時に実現する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】 触媒供給部がモリブデン、ビスマス及び鉄を酸化物の形で含有する複金属酸化物触媒を含む、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】 熱交換剤として硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ )  $60$ 重量%と亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ )  $40$ 重量%からなる塩溶解物を使用する、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接触管を取り囲む空間に専ら熱交換剤循環路が導かれている多接触管型固定床反応器 (Vielkontaktrohr-Festbettreaktor) 中で高められた温度で触媒活性の複金属酸化物 (Multimetallloxiden) を用いて 1 回の通過の際のプロペンの変換率 $\geq 90$ モル%及びアクロレイン形成の選択率 $\geq 85$ モル%での、アクロレインへのプロペンの接触気相酸化の新規の方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アクロレインへのプロペンの接触気相酸化は、一般的に公知でありかつ特に、2 つの相前後する反応段階でのプロペンの 2 段階の接触気相酸化によるアクリル酸の製造の際の第 1 の酸化段階として重要である (例えばドイツ国特許出願公開第 3 002 829 号明細書参照)。アクリル酸は、それ自体としてか又はそのアクリル酸エステルの形で、例えば接着剤として適当である重合体の生成に使用される重要なモノマーである。

【0003】アクロレインへのプロペンの接触気相酸化は、著しい発熱下で進行し、従って、多種多様のあらゆる並行もしくは連続する反応のため、アクロレインへのプロペンのできるだけ選択的な変換に関して、かつ気相酸化の制御可能な実施のために、反応温度の経過を一定の範囲内で制御することが絶対必要である。

【0004】放出される反応熱の制御にまったく一般的に使用される方法は、反応成分の酸素及びアクロレインを不活性ガス、例えば  $\text{N}_2$ 、酸化炭素、例えば  $\text{CO}_2$  及び  $\text{CO}$ 、炭化水素、返送された反応の排ガス及び/又は水蒸気で希釈することによるものであり、この場合、できるだけ高いモル熱容量を有する希釈ガスの使用は、特に有利である (欧州特許第 2 534 09 号明細書参照)。

【0005】反応熱の制御に常用される別の方法は、アクロレインへのプロペンの接触気相酸化を多接触管型固

定床反応器中で実施することによるものである。このような反応器は、該反応器の種類としては多管式熱交換器に相応する。即ち、該反応器の一般的な構造は、多数の管（管束）が、多管式熱交換器の冷却管と同様に、通常垂直に配置されて収容されている通常円筒形である容器からなる。各管が相応する触媒活性の複金属酸化物の固定床の配置を有しているこれら接触管は、該管の端部で管底部に密着固定されており、かつ上端部ないしは下端部で上記容器に結合された各1個のフード内に開口している。このフードを介して、接触管を貫流する反応ガス混合物は供給ないしは排出され、その結果、各接触管は、細長い反応単位領域に相応する。

【0006】さらに、プロセス熱を克服するために、接触管を取り囲む空間に熱交換剤が導通される。上記の容器からの排出後に熱交換剤は、該熱交換剤が再度反応容器中に入る前に、例えば外部の熱交換器中で再度該熱交換剤の本来の温度にされる（例えばドイツ国特許出願公開第30242468号明細書参照）。

【0007】接触管に沿って種々（複数）の高さで熱交換剤が反応器中に進入する場合には、これは複数の熱交換剤循環路の使用と呼称される。熱交換剤の進入が専ら1つの高さで行なわれる場合には熱交換剤循環路が、1個ではなく、有利であるという理由から複数のポンプで行なわれる場合ですら、これは1つの熱交換剤循環路と呼称される。

【0008】通常、接触管は、フェライト系鋼から製造されておりかつ典型的に壁の厚さ1～3mmを有する。該接触管の内径は、通常20～30mmである。管の長さは、通常の場合、数メートルに達する（2～4mの範囲内の接触管の長さが典型的である）。使用技術的に有利に、容器中に収容された接触管の数は、少なくとも5000、有利に少なくとも10000に達する。しばしば、容器中に収容された接触管の数は、15000～30000である。40000を上回る数の接触管を有する管束反応器は、むしろ例外である。容器内部に接触管は、通常の場合、均一に分布して配置されており、この場合、分布は有利に、相互に隣合う接触管の内側の中心軸の間隔（いわゆる接触管配分）が35～45mmである程度に選択される（例えば欧州特許第468290号明細書参照）。

【0009】熱交換剤として特に液体の温度調節媒体は、適当である。塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム及び／又は硝酸ナトリウムの熔融物の使用あるいは低融点金属、例えばナトリウム、水銀及び異なる金属の合金の使用は、特に有利である。

【0010】ドイツ国特許第2513405号明細書から、触媒活性の酸化物での多接触管型固定床反応器中の、1回の通過の際のプロペン変換率少なくとも90モル%での、アクロレインへのプロペンの接触気相酸化の反応温度の経過を、接触管を取り囲む空間に330℃を

有する塩熔融物が循環されかつ反応混合物が該温度に予熱されて供給される程度に制御することは、公知である。

【0011】ドイツ国特許出願公開第3042468号明細書及び同第3002829号明細書の場合には、触媒床内部の温度分布を平均化するために熱交換剤及び反応ガス混合物を並流として多接触管型固定床反応器に導通することが推奨されている。この場合には公知技術水準では、できるだけ全ての接触管を反応発生に均一に関与させるために、反応器の水平断面（反応器の軸に対して垂直である）において熱交換剤のできるだけ均一な温度を求めることが推奨される（例えばドイツ国特許第1601162号明細書）。さらに公知技術水準の場合には、放出される反応熱をできるだけ効果的に導出するために、熱交換剤をできるだけ遅滞なく反応器中を導通することが推奨される。使用される熱交換剤の温度差が入口箇所と反応器からの出口箇所との間でできるだけごく僅かであるように、熱交換剤を循環することは推奨される。

【0012】多接触管型固定床反応器中のアクロレインへのプロペンの接触気相酸化の一般的な問題は、反応温度が、接触管に沿った流れの方向で最大値、いわゆるホットスポット(Heisspunkt)を通過することにある。このことによって、一方では接触管のこの部分では触媒の寿命は減少され、かつ他方ではアクロレイン形成の選択率は損なわれる。

【0013】上記欠点を克服するための種々の対策が、公知技術水準において既に推奨されている。1つの提案は、触媒の容量単位あたりの熱導出を高めるために、接触管の直径の縮小を内容とするものである。しかしながら、この方法の欠点は、この方法によって、一定の生産能力に必要とされる、触媒によって充填された接触管の数は必然的に増大され、このことによって反応器の製造コストならびに触媒による接触管の充填及び排出のための所要時間は増大される。

【0014】提案されている他の方法によれば、ホットスポットの形成を、触媒供給部の容量に特有である活性が接触管に沿って変化されることによって抑制することが試みられている。しかしながら、この方法は、異なる活性の少なくとも2種の触媒の使用ならびに不活性物質の共用を必然的に要求する。その上、この方法によって必然的に接触管の充填が複雑となる（提案されている種々の対策についての概要は、例えばドイツ国特許第2830765号明細書に記載されている）。ホットスポット形成を減少させるためのさらなる詳細な方法は、反応器のプロペン負荷を減少させることにある。しかしながらこの方法は、同時に、所望の生成物の空時収量を減少させる。

【0015】ドイツ国特許出願公開第4023239号明細書の場合には、アクロレインへのプロペンの接触気

相酸化が、反応温度が、接触管に沿った流れの方向で、反応成分を含有する反応ガスが接触管内に取り入れられてから30～70モル%のプロペン変換率が達成されるまで360～420℃であり、これに引き続き、80～90モル%のプロピレン変換率が達成されるまで360～300℃に調整され、かつその後から反応ガス混合物が接触管から取り出されるまで330～390℃で維持されるようにして実施されることが推奨されている。しかしながら、この方法の欠点は、このような温度分布の調整には、1つを上回る熱交換剤循環路の使用を必要とすることである。

【0016】ドイツ国特許出願公開第2201528号明細書には、触媒による発熱性の多接触管型の固定床酸化に関して、熱交換剤を単純に本質的に直接接触管に対して長手方向に導通する方法とともに、この長手方向に導通することが専ら反応容器全体にわたって見れば実施されておりかつ反応容器内のこの縦方向の流れに、通過断面を自由にさせるじゃま板の接触管に沿って連続した配置により、接触管束の縦断面において熱交換剤の蛇行した形の流れの曲線が得られるように、横方向の流れが重ねられる方法も記載されている。この提案は、ドイツ国特許第2830765号明細書、ドイツ国特許出願公開第2231557号明細書及び同第2310517号明細書にも記載されている。

【0017】Trans I Chem. E, 第71巻, パートB, 1993年8月, 208～214頁から、触媒による発熱性の多接触管型の固定床酸化の場合には不明瞭な間接的な交換作用が各接触管の放熱の間で行なわれ、従ってホットスポットの局所的な状態ならびに各接触管中のホットスポットの程度は通常相互に異なっておりかつ前もって判断することは殆どできないことは、公知である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】これら公知技術水準を考慮して、本発明の課題は、与えられた触媒供給部及び設定されたプロペン負荷の場合で与えられたプロペン含有反応混合物に対して、プロペンの設定された変換率

(1回の通過の際に $\geq 90$ モル%である)及びアクロレイン形成の設定された選択率( $\geq 85$ モル%) (即ち、アクロレインの設定された空時収量)をできるだけ簡単かつ有利な方法で、減少されたホットスポット温度の形成下で得ることができる、接触管を取り囲む空間に専ら熱交換剤循環路が導かれている多接触管型固定床反応器中で高められた温度で触媒活性の複金属酸化物を用いた、アクロレインへのプロペンの接触気相酸化のための新規の方法を提供することであった。

【0019】

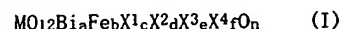
【課題を解決するための手段】このようにして、熱交換剤を一方で、反応容器全体にわたって見れば、接触管に対して長手方向に反応ガス混合物との並流で多接触管型固定床反応器に導通し、他方では、反応容器内で、通過

断面を自由にさせるじゃま板の接触管に沿って連続した配置により、接触管束の縦断面において熱交換剤の蛇行した形の流れの曲線が得られるように横方向の流れを重ね、但し、この場合、循環路中に導かれる熱交換剤の流速を、熱交換剤の温度が反応器中への入口箇所から反応器からの出口箇所まで2～10℃、有利に3～6℃上昇する程度に定めることによって特徴づけられる、接触管を取り囲む空間に専ら熱交換剤循環路が導かれている多接触管型固定床反応器中で高められた温度で触媒活性の複金属酸化物を用いて1回の通過の際のプロペンの変換率 $\geq 90$ モル%及びアクロレイン形成の選択率 $\geq 85$ モル%でのアクロレインへのプロペンの接触気相酸化の方法が見いだされた。

【0020】ドイツ国特許第1601162号明細書は、第2欄において、このような実施態様では反応器横断面にわたって管の十分に均一な温度を達成することができないので、このような実施態様を行なわないよう勧告している。

【0021】この場合には反応器中への熱交換剤の入口温度は、自体公知の方法で、与えられた触媒供給部及び設定されたプロペン負荷で、要求されるプロペン変換率及び要求されるアクロレイン選択率の達成のために必要とされる反応温度分布に調整される程度に選択される。通常、このような分布の反応温度は、上記目的に公知方法で使用されるモリブデン、ビスマス及び鉄を酸化物の形で含有する複金属酸化物触媒が使用される場合には300～450℃である。相応して、熱交換剤の有利な入口温度は、280～380℃である。このように適当である複金属酸化物触媒は、例えば米国特許第3825600号明細書、同第3649930号明細書及び同第4339355号明細書に記載されている。さらに、ドイツ国特許出願公開第4220859号明細書に記載の複金属酸化物物質は、特に適当である。

【0022】数多くの適当な複金属酸化物触媒は、一般式I:



〔式中、X1はニッケル及び/又はコバルトを表わし、X2はタリウム、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を表わし、X3はホスフェート、砒素、臭素、アンチモン、錫、セリウム、亜鉛及び/又はタングステンを表わし、X4は珪素、アルミニウム、チタン及び/又はジルコニウムを表わし、aは0.5～5を表わし、bは0.01～3を表わし、cは3～10を表わし、dは0.02～2を表わし、eは0～5を表わし、fは0～10を表わし、nは酸素とは異なる元素の原子価及び度数によって決定される数を表わす〕のもとに包括することができる。

【0023】上記物質は、自体公知の方法で得ることができ(例えば古典的出願、ドイツ国特許出願公開第4023239号明細書参照)かつ通常は材料としてボー

ル、リングもしくはシリンダに成形されるか又は殻形触媒、即ち、活性材料で被覆されている予備成形された不活性担体の形で使用される。しかし、自明のことながら該物質は、粉末の形で触媒として使用することもできる。

【0024】酸化剤として酸素は使用される。不活性希釈ガスとして $N_2$ が選択される場合には、空気を酸素源として使用することは特に有利であることは明らかである。

【0025】通常、1: (1.0~3.0): (5~25)、有利に1: (1.7~2.3): (10~15)のプロペン: 酸素: 不活性ガス(水蒸気を含む)の容量(N1)比で作業は行なわれる。反応圧力は、通常1~3バールの範囲内であり、かつ全空間負荷(Gesamtraumbelastung)は、有利に1500~2500 N1/l/時である。

【0026】本発明による方法の場合には純粋なアクロレインではなく混合物が得られ、この混合物の副成分からアクロレインは、自体公知の方法で分離することができる。プロペンの2段階接触気相酸化によるアクリル酸の製造の場合のアクロレインの使用の場合には、アクロレインを含有する反応ガスは、通常副成分の分離なしで第2の酸化段階に送られる。

【0027】接触管の材料、寸法及び数、管の分布ならびに可能である熱交換剤に関して、本発明による方法に対しては、公知技術水準を評価している範囲の中で記載されている内容が当てはまる。有利な熱交換剤として、本発明によれば、硝酸カリウム( $KNO_3$ )60重量%と亜硝酸ナトリウム( $NaNO_2$ )40重量%からなる塩溶融物が使用される。

【0028】本発明によれば必要である横方向の流れを生じさせるために、例えば、反応容器の相対する側面で交互に通過断面を自由にさせるじゃま板の配置を用いることができる(例えばドイツ国特許公告第1039040号明細書参照)。しかしながら、多数の接触管のために反応容器の長さに対する直径の比率も相応して大きくなる性能設計の拡大にともなって、中央部と該中央部より外側の縁部で交互に(このようなじゃま板の固定は、例えば反応器の中心に垂直に取り付けられた棒状物に行なうことができる)通過断面を自由にさせるじゃま板の配置は有利であり(付加的特徴a)、その結果、熱交換剤が順次それぞれ、外側から内側へ、及び内側から外側へと導通される。この場合には有利に、中央の自由空間を有する本質的に環状に配置された管束(この場合、本質的に、各接触管は、有利に等間隔で隣合う接触管6本を有する)が使用され、この場合、この中央の自由空間の直径は、反応器の内径の約10~30%である(付加的特徴b)。最も外側に存在する接触管と容器内壁との間隔は、通常は数センチメートルである。さらに、接触管は有利に、じゃま板に密着固定されていない。むしろ

有利に、接触管とじゃま板との間に間隙(間隙の幅、通常<1mm)が、熱交換剤の横方向の流れの速度が2つの連続したじゃま板の間に存在する領域内でできるだけ一定である程度に放置されている(付加的特徴c)。さらに、じゃま板の異なる間隔と関連して有利に、一領域内の水平断面における温度差(可能な限り $\leq 3^\circ C$ )及び圧力損失が制限されることが達成されうる(付加的特徴d)。さらに、本発明によれば、熱交換剤のできるだけ均一な半径方向の供給ないしは排出を保証するために、熱交換剤の進入及び排出が、容器の両端に取り付けられた、該容器の周囲全体にわたって分布した窓を有する環状導管によって行なわれ、この場合、この窓開口部は、単位時間あたりに等量の熱交換剤が各窓を通じるように形成されている(付加的特徴e)場合が、有利であることは明らかになっている(ドイツ国特許出願公開第1601162号明細書参照)。

【0029】さらに本発明によれば、変換されたプロペン20~50モル%、有利に20~40モル%の変換率の高さで反応器から熱交換剤の全供給量の有利に30~70%、特に有利に40~60%である熱交換剤の部分量が取り出される(例えばさらに別の排出用の環状導管によって)(付加的特徴f)場合は、有利である。さらに反応ガス混合物は、有利に熱交換剤の入口温度に予熱されて触媒供給部に供給される(付加的特徴g)。このことは、簡単に、相応する温度にある不活性材料充填物に貫流させることによって実現することができる。

【0030】本発明によれば特に有利である変法の場合には、付加的特徴a~gのできるだけ多くが同時に実現される。特に有利に、全ての付加的特徴a~gは、同時に実現される。このことは、殊に最後の全ての付加的特徴が同時に実現される変法の場合には、接触管の壁の温度がプロペン変換率20~50モル%までは本質的に一定でありかつ引き続き管末端までで2~10°C増大する、接触管の壁の温度経過が各1個の接触管に沿って達成されることから出発する。さらに、このことは、この方法の場合には、上記の変換率の範囲内で、反応器の横断面にわたっても本質的に均一な接触管の壁温度が存在していることから出発する。

【0031】ごく一般的に、使用するじゃま板の数を制限することが試みられる。使用技術的に有利にこの数は、3~9である。本発明による特に有利な変法の実施に適当な反応器の種類は、ドイツ国特許公告第2201528号明細書に記載の図1に示されている。

【0032】自明のことながら、本発明による方法は、設定された空時収量でホットスポット温度を低下させるために、公知技術水準に記載された方法の提案と組み合わせる用いることができる。

【0033】本発明による方法は、装入ガス混合物が不活性希釈ガスとして、本質的に、有利に専ら、可燃ガスからなる希釈ガスを含有している場合には、特に有利で

あることが明らかになっており、このガスは、例えばドイツ国特許出願第19508531.0号明細書に記載されている。このことは殊に、装入ガス混合物が同時にO<sub>2</sub>及びプロピレンの高められた容量を含有する場合にも該当する（「リッチ・オペレーション（"fette Fahrweise"）」）。これに関しては、有利な不活性希釈ガスは、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン及び

これらの混合物である（これについてはドイツ国特許出願第19508532.9号明細書及び同第19508558.2号明細書を参照のこと）。

【0034】変換率U及び選択率Sは、本明細書の場合には次のとおり、

【0035】

【外1】

$$U(\text{モル}\%) = \frac{\text{転化されたプロペンのモル数}}{\text{使用されたプロペンのモル数}} \cdot 100$$

$$S(\text{モル}\%) = \frac{\text{アクロレインに転化されたプロペンのモル数}}{\text{使用された全てのプロペンのモル数}} \cdot 100$$

【0036】と定義され、かつ1回の通過に関するものである。

【0037】

【実施例】

A) 熱交換剤を本質的に直接接触管に対して長手方向に導通する、多接触管型固定床反応器中でのアクロレインへのプロペンの接触気相酸化の方法（比較例）

I. 一般処理条件の記載

使用熱交換剤： 硝酸カリウム50重量%と亜硝酸ナトリウム50重量%からなる塩溶融物；

接触管の材料： フェライト系鋼；

接触管の寸法：

長さ3200mm；

内径25mm；

外径30mm（壁の厚さ： 2.5mm）

管束中の接触管の数： 15700；

反応器：

内径5000mmの円筒形容器；

接触管配分38mmである横断面全体における接触管の均一な分布。

【0038】接触管は、該接触管の末端で、厚さ100mmの接触管底部に密着固定されており、かつ該接触管の開口部で、上端ないしは下端で容器に結合された各1個のフード内に開口していた。

【0039】管束への熱交換剤の供給： 反応器容器（反応器外被）の周囲に取り付けられた環状導管を介して。反応器外被の周囲に取り付けられた窓を介しての管束への半径方向での流入。

【0040】上部の管底部の下25mm及び下部の管底部の上25mmに、横断面全体におよぶ厚さ10mmの分離板が取り付けられていた。分離板と接触管の間には透過性間隙が存在していた。

【0041】塩溶融物は、下部の管底部と下部の分離板

との間で管束中に進入し、反応器横断面全体にわたる間隙を介して分散し、かつさらに接触管に対して平行に上昇した。塩溶融物は、上部の分離板に到達した場合には分離板と接触管との間の間隙を介して貫流し、さらに上部の分離板と上部の管底部との間の空間内で外側の管の環に向かって放射状に流れ、窓流出口を介して、反応器外被を取り囲む上部の環状導管中に集められ、かつ本来の入口温度に冷却された後にポンプによって再度、下部の環状導管に圧送された。間隙の幅の選択を、ドイツ国特許第1601162号明細書及びドイツ国特許公告第1675501号明細書に従って、下部の環状導管から上部の環状導管への流れ全体に対して同じ液圧の抵抗が生じる程度に行なった。

【0042】接触管装入物：ドイツ国特許出願公開第2909597号明細書に記載の例1c)、1による殻形触媒

装入物の構成（下から上へ）：触媒のない触媒担体、堆積高さ500mm、活性材料37重量%を含有する殻形触媒1000mm、活性材料42重量%を含有する殻形触媒1700mm。

【0043】反応ガス混合物による負荷： 40960 Nm<sup>3</sup>/時。

【0044】反応ガス混合物の組成：プロペン 5.4容量%、酸素 10.5容量%、CO<sub>x</sub> 1.7容量%、N<sub>2</sub> 80.8容量%、H<sub>2</sub>O 1.6容量%。

【0045】設定された転換データ：U=95モル%、S=90モル%、

空時収量：アクロレイン202kg/m<sup>3</sup>・時。

【0046】11. 結果

前記の設定は、次の条件下で実現させることができた：

【0047】

【表1】



| 条件 | 塩溶融物の<br>入口温度 |                          | 塩溶融物の<br>出口温度 | ホット<br>スポット<br>温度 | ポンプ<br>仕事率<br>( $\text{m}^3/\text{時}$ ) | 反応混合物<br>に対する<br>塩溶融物<br>の流れ |
|----|---------------|--------------------------|---------------|-------------------|---|------------------------------|
| a) | 329°C         | $\Delta=2^\circ\text{C}$ | 331°C         | 433°C             | 3.800                                   | 向流                           |
| b) | 334°C         | $\Delta=1^\circ\text{C}$ | 335°C         | 417°C             | 7.600                                   | 並流                           |
| c) | 330°C         | $\Delta=2^\circ\text{C}$ | 332°C         | 422°C             | 3.800                                   | 並流                           |
| d) | 321°C         | $\Delta=5^\circ\text{C}$ | 326°C         | 426°C             | 1.600                                   | 並流                           |

【0048】ホットスポット温度を、管束の中で最も外側から最も内側に等間隔に半径方向に存在するように選択した5本の接触管で測定した。記載された温度表記は、最も高く確認されたホットスポット値を表している。

【0049】塩溶融物及び反応ガス混合物の向流を導くことは、全く顕著に、不利なホットスポット温度を惹起する。

【0050】並流を導く場合にはホットスポット条件は、ポンプ仕事率が增大するほど、即ち、塩溶融物の入口温度と出口温度の間の温度差がますます微々たるものになるほど、より有利となる。

【0051】条件d)下では反応器の安定した連続する長時間運転は、もはや不可能であった。

【0052】B) 熱交換剤を接触接触管束の縦断面において蛇行した形に導通する、多接触管型固定床反応器中でのアクロレインへのプロペンの接触気相酸化の方法

#### I. 一般処理条件の記載

使用熱交換剤： A Iに同じ；

接触管の材料及び寸法： A Iに同じ；

管束中の接触管の数： 25500；

反応器：直径6800mmの円筒形容器。中央の自由空間を有する環状に配置された管束。

【0053】中央の自由空間の直径： 1000mm  
容器の壁に対する、最も外側に存在する接触管の間隔： 150mm

管束中の均一な接触管分布（接触管1本あたり等間隔で隣合う接触管6本）、接触管配分： 38mm。

【0054】接触管は、該接触管の末端で厚さ125mmの接触管底部と密着固定されており、かつ該接触管の開口部で、上端ないしは下端で容器に結合された各1個のフード内に開口していた。

【0055】管束への熱交換剤の供給：管束は、接触管底部の間で、これに沿って連続して取り付けられた3つのじゃま板（それぞれの厚さ10mm）によって等間隔（各730mm）の4つの縦区分（帯域）に分割されていた。

【0056】最下部のじゃま板及び最上部のじゃま板は、環形状を有しており、この場合、環の内径は、1000mmでありかつ環の外径は、容器の内壁に密着するまでに及んでいた。接触管は、じゃま板に密着固定されていなかった。さらに、間隙幅<0.5mmを有する間隙は、塩溶融物の横方向の流れの速度が一带域内でできるだけ一定であるように放置されていた。

【0057】中央のじゃま板は、円形であり、かつ管束の最も外側に存在する接触管にまで及んでいた。

【0058】塩溶融物の循環を2つの塩用ポンプ(Salzumpen)によって実施し、これら塩ポンプのそれぞれ1つが、管束の縦方向に半分ずつを処理した。

【0059】ポンプは塩溶融物を、反応器外被の下部を取り囲んで取り付けられた環状導管中に圧送し、この環状導管は、塩溶融物を容器の周囲全体にわたって分散させた。反応器外被に存在する窓を介して塩溶融物は、最下部の縦区分内で管束に達した。さらに塩溶融物は、じゃま板を予め取り付けたことに伴って、

- 外側から内側へ、
- 内側から外側へ、
- 外側から内側へ、
- 内側から外側へ、

の順序で本質的に蛇行した形に、容器全体として見れば下から上に流れた。最上部の縦区分内で容器の周囲に取り付けられた窓を通して塩溶融物は、反応器外被の上部を取り囲んで取り付けられた環状導管中に集められ、かつ本来の入口温度に冷却された後にポンプによって再度下部の環状導管に圧送された。

【0060】接触管装入物、装入物の構成、反応混合物の組成及び設定された転換データ：

A Iに同じ

反応ガス混合物による負荷： 66530Nm<sup>3</sup>/時。

【0061】II. 結果

設定された転換データ（変換率、選択率、空時収量）は、次の条件下で実現させることができた：

【0062】

【表2】

| 条件 | 塩溶融物の<br>入口温度 |       | 塩溶融物の<br>出口温度 | ホット<br>スポット<br>温度 | ポンプ<br>仕事率<br>(m <sup>3</sup> /時) | 反応混合物<br>に対する<br>塩溶融物<br>の流れ |
|----|---------------|-------|---------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| a) | 337℃          | Δ=2℃  | 339℃          | 419℃              | 6.200                             | 向流                           |
| b) | 337℃          | Δ=2℃  | 339℃          | 410℃              | 6.200                             | 並流                           |
| c) | 336℃          | Δ=3℃  | 339℃          | 409℃              | 4.100                             | 並流                           |
| d) | 335℃          | Δ=5℃  | 340℃          | 409℃              | 2.300                             | 並流                           |
| e) | 334℃          | Δ=8℃  | 342℃          | 408℃              | 1.500                             | 並流                           |
| f) | 333℃          | Δ=12℃ | 345℃          | 409℃              | 1.000                             | 並流                           |
| g) | 331℃          | Δ=15℃ | 346℃          | 410℃              | 800                               | 並流                           |

【0063】ホットスポット温度を、管束の中で最も外側から最も内側に等間隔に半径方向に存在するように選択した5本の接触管で測定した。記載された温度表記は、最も高く確認されたホットスポット値を表している。

【0064】反応器全体にわたって考慮された塩溶融物及び反応ガス混合物の向流を導くことは、この方法の場合においても全く顕著に、不利なホットスポット温度を惹起する。

【0065】意外にもこの方法の場合には、ホットスポット挙動は、A)とは異なり、減少するポンプ仕事率(熱交換剤の入口温度と出口温度との間の増大する差)を伴っているが、しかしながら最小値を通過している。しかしながら、減少するポンプ仕事率に伴って反応器の温度プロファイルにおける不均一性(水平断面)が増大し、従って、安定性の理由から熱交換剤の入口温度と出口温度との間でΔ3~6℃が有利である。

【0066】上記の意外にも見いだされた事実は明からに、50モル%未満であるプロペン変換率の範囲内での、横方向の流れの成分によって改善された熱交換ならびに熱交換剤の減少された入口温度によって高められた冷却効果が、ホットスポット挙動を改善し、かつ、これに伴ってこの部分において伴われるアクロレインの空時収量の減少を、反応の熱量変化によって惹起される温度上昇によって、50モル%を超えるプロペン変換率の範囲内で、意外にも再度補償することができることに原因が求められる。上記の結果に対する根拠は、おそらく、反応管の熱媒体側の熱伝達係数が、減少するポンプ仕事

率に、伴って意外にも顕著にポンプ仕事率と同じ程度には減少しないことにある。

【0067】従って、さらなる改善は、20~50モル%の変換率の高さで変換されたプロペンから、熱交換剤の部分量、有利に供給量の30~70モル%が除去されることによって可能になる。このことによって、さらに改善された相対的冷却ならびにより僅かな変換率の範囲内の反応器横断面全体にわたる温度の均一性及び同時により高い変換率の範囲内の増大された相対的な温度上昇を惹起する。

【0068】塩溶融物の供給温度335℃及び、第1の(プロペン変換率=約30モル%)じゃま板(調節弁)の高さでの、ポンプ循環される塩溶融物の5400m<sup>3</sup>/時から2700m<sup>3</sup>/時へ(除去された部分量=50%)の減量の場合には、その他はBに記載されたものと同じ条件下で、出口温度340℃でホットスポット温度404℃が実現される。同時にこのような方法は、反応器の温度プロファイルの均一性(水平断面)及び各接触管中のホットスポットの状態の均一性を改善する。減少するポンプ仕事率は、著しい費用の減少と同じことである。

【0069】その上、本発明による結果から、設定された空時収量の場合にはより有利なホットスポットの状態によって触媒供給部のより長い寿命を達成するか、あるいは設定された寿命の場合には負荷を高めることによって高められた空時収量を達成するかを選択をが開示されている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 45/35

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 アンドレアス テンテン

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット マコ  
ンリング 74

(72)発明者 ウルリヒ ハモン

ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェ  
シュトラッセ 30